

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-187846

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

G04B 38/00

B01J 20/28

B01J 35/10

G04B 41/85

(21)Application number : 06-213227

(71)Applicant : ROHM & HAAS CO

(22)Date of filing : 16.08.1994

(72)Inventor : WHITMAN DAVID W

(30)Priority

Priority number : 93 107861

Priority date : 17.08.1993

Priority country : US

(54) RETICULATED CERAMIC PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a reticulated ceramic product having a high surface area by specifying micropore volume, mesopore volume and macropore volume based on the total pore volume.

CONSTITUTION: A liq. ceramic precursor comprising alkoxides of titanium, etc., is allowed to penetrate into every nook and corner of part of a porous solid inorg. matrix selected from the group comprising porous SiO₂ and zeolites, a gel is formed and a ceramic is formed from the gel. Part of the porous solid matrix is then removed from the ceramic to obtain the objective reticulated (reticular pore structure) ceramic product comprising oxides of tin, lead, etc., and having 0-60% micropore volume (A), 5-95% mesopore volume (B) and 0-95% macropore volume (C) based on the total pore volume (D). The sum of A, B and C is 100% of D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-187846

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|--------|-----|--------|
| C 0 4 B 38/00 | 3 0 4 A | | | |
| B 0 1 J 20/28 | A | | | |
| 35/10 | 3 0 1 H | | | |
| C 0 4 B 41/85 | C | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 19 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-213227

(22) 出願日 平成6年(1994)8月16日

(31) 優先権主張番号 1 0 7, 8 6 1

(32) 優先日 1993年8月17日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPA
NY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア、インディペ
ンデンス モール ウェスト 100

(72) 発明者 デービッド・ウィリアム・ホイットマン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18084、
サムネータウン、メイン・ストリート
3142

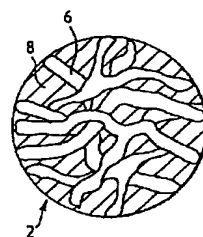
(74) 代理人 弁理士 千田 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 網状セラミック製品

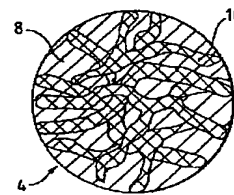
(57) 【要約】

【目的】 マイクロポロシテイおよびメソポロシテイが大きく、クロマトグラフ媒体、触媒、吸着剤および電子成分として使用でき、また、高表面積を有する用途の広いセラミック材料を提供する。

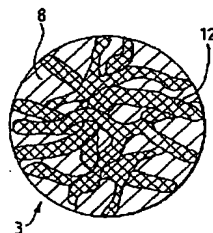
【構成】 約5～約95%、好ましくは、約10～約90%のメソポアに起因する総多孔度を有する網状セラミック製品が提供される。提供される網状セラミック製品は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化ルテニウムを含む。網状セラミック製品は、型板として多孔質固体マトリックスを用いて、製造される。網状セラミック製品は、クロマトグラフ媒体、触媒および吸着剤として有用である。



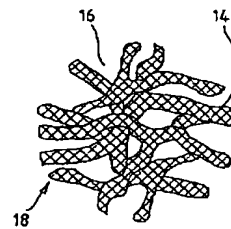
(a)



(b)



(c)



(d)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マイクロボア体積、メソボア体積およびマクロボア体積を含む総ボア体積に対し、前記マイクロボア体積が、前記総ボア体積の0～約60%であり、メソボア体積が、前記総ボア体積の約5～約95%であり、マクロボア体積が、前記総ボア体積の0～約95%であり、前記マイクロボア体積、前記メソボア体積および前記マクロボア体積の合計が、前記総ボア体積の100%である、網状セラミック製品。

【請求項2】 前記メソボア体積が、前記総ボア体積の約10～約90%である、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項3】 前記メソボア体積が、前記総ボア体積の約20～約85%である、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項4】 前記セラミック製品が、チタン、錫、鉛、ジルコニウム、ルテニウム、タングステン、イットリウム、ニッケル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素およびホウ素からなる群から選択される金属の酸化物である、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項5】 前記セラミック製品が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化ルテニウムからなる群から選択される、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項6】 前記セラミック製品が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素およびホウ素からなる群から選択される金属の窒化物である、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項7】 前記セラミック製品が、チタン、ジルコニウム、タングステン、ケイ素およびホウ素からなる群から選択される金属の炭化物である、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項8】 前記セラミック製品が、チタン、ジルコニウムおよびタングステンからなる群から選択される金属のボライドである、請求項1に記載の網状セラミック製品。

【請求項9】 一以上の液体セラミック前駆体を多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置させ；前記多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置された一以上の液体セラミック前駆体からゲルを形成し；前記ゲルからセラミックを形成し；前記多孔質固体マトリックスの一部を取り除く；各工程を含む、網状セラミック製品を製造する方法。

【請求項10】 前記液体セラミック前駆体が、チタン、錫、鉛、ジルコニウム、ルテニウム、タングステン、イットリウム、ニッケル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素およびホウ素からなる群から選択される一以上の金属のアルコキシド類、ハライド類、カーボネート類、硫酸塩類およびカルボキシレート

類からなる群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項11】 前記液体セラミック前駆体が、チタン、錫、鉛、ジルコニウム、ニッケル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素およびホウ素からなる群から選択される一以上の金属のアセトアセトネート類、カルボニル類、ニトロシル類およびシクロペンタジエニル類からなる群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項12】 前記液体セラミック前駆体が、テトラエチルオルトシリケート、ナトリウムシリケート、ジルコニウムテトラプロポキシド、アルミニウムトリ(sec-ブトキシド)、ルテニウムIII2、4-ペンタンジオネートおよびチタンテトラプロポキシドからなる群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項13】 前記多孔質固体マトリックスが、多孔質SiO₂およびゼオライト類からなる群から選択される多孔質固体無機マトリックスである、請求項6に記載の方法。

【請求項14】 前記多孔質固体マトリックスが、多孔質イオン交換樹脂類および吸着剤類からなる群から選択される多孔質ポリマーである、請求項6に記載の方法。

【請求項15】 前記多孔質固体マトリックスが、金属類および金属酸化物類からなる群から選択される一以上の化合物を含有する、請求項6に記載の方法。

【請求項16】 前記多孔質固体マトリックスが、金属類または金属酸化物類に変換することのできる一以上の化合物を含有する、請求項6に記載の方法。

【請求項17】 網状セラミック製品を含むクロマトグラフメディア。

【請求項18】 網状セラミック製品を含む触媒。

【請求項19】 網状セラミック製品を含む吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、網状セラミック製品に関する。さらに詳しくは、本発明は、調整された多孔度とボア寸法分布とを有する網状セラミック製品に関する。本発明は、さらに、網状セラミック製品を製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】“網状(reticulated)”という用語は、本発明のセラミック製品の網状様ボア構造(network-like pore structure)をいう。本発明のセラミック製品の多孔度は、マイクロボア類、メソボア類およびマクロボア類に起因する。Gregg, et, al.によってAdsorption Surface Area and Porosityにおいて定義されているように、“マイクロボア”とは、約20オングストローム未満の径を有するボア類であり、“メソボア類”とは、約20オングストローム～約500オングストロームの径を有するボア類であり、“マクロボア類”とは、約500オングストロームより大きい径を有するボア類であ

る。

【0003】従来公知の多孔質セラミック材料は、主として、マクロポア類、マイクロポア類またはこれらの両者によりそれらの多孔度を達成する。セラミック材料にマクロポロシティ(macroporosity)を導入するための幾つかの方法が知られている。一つの方法は、揮発性の有機溶剤またはその他の可燃性の媒体をセラミック前駆体のゾルにくまなく混入させるものである。ついで、ゾルは、ゲルとされる。ついで得られたゲルは、セラミック材料を形成し、導入された有機物質を揮発させるに十分な程の高温に加熱される。導入された有機材料により形成されたセラミック中に残存するボイドは主としてマクロポア類である。マイクロポアを生成するためのひとつの一般的な方法は、溶液からセラミック材料を沈澱させることである。英国特許出願2,170,189Aに開示されているような、多孔度を有するセラミック材料を製造するためのもう一つの方法は、保護コロイドの存在下で、有機セラミック前駆体を加水分解することによって、セラミック材料の微小球を製造するものである。この方法によって形成されセラミック中に残存するボイドまたはポアは、主として、マクロポア類である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】クロマトグラフメディア、触媒、吸着剤および電子部品として使用するためには、マイクロポロシティ(microporosity)およびメソポロシティ(mesoporosity)が大きいセラミック材料が望ましい。また、高表面積、好ましくは、10平方メートル/グラム(m^2/g)以上を有するセラミック材料が、これらの用途の多くにおいて望ましい。また、一般に形状が球形である、メソポロシティが大きく表面積が大きいセラミック材料が望ましい。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、マイクロポア体積、メソポア体積およびマクロポア体積を含む総ポア体積に対し、前記マイクロポア体積が前記総ポア体積の0~約60%であり、メソポア体積が前記総ポア体積の約5~約95%であり、マクロポア体積が前記総ポア体積の0~約95%であり、前記マイクロポア体積、前記メソポア体積および前記マクロポア体積の合計が、前記総ポア体積の100%である、網状セラミック製品を提供する。本発明は、さらに、一以上の液体セラミック前駆体を多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置し；前記多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置された一以上の液体セラミック前駆体からゲルを形成し；前記ゲルからセラミックを形成し；前記多孔質固体マトリックスの一部を取り除く；各工程を含む、網状セラミック製品を製造する方法を提供する。

【0006】本発明の網状セラミック製品は、好ましくは、総多孔度の約5~約95%がメソポアに起因し、さらに好ましくは、総多孔度の約10~約90%がメソポ

アに起因し、最も好ましくは、総多孔度の約20~約85%がメソポアに起因する。また、本発明の網状セラミック製品は、総多孔度の一部がマイクロポアに起因し、最も好ましくは、総多孔度の約50%以下がマイクロポアに起因する。本発明の網状セラミック製品は、好ましくは、総表面積少なくとも約10 m^2/g 、さらに好ましくは、約20~約500 m^2/g を有する。本発明の網状セラミック製品のポア寸法、ポア寸法分布および総表面積は、一部、網状セラミック製品が製造される多孔質固体マトリックスのポア寸法、ポア寸法分布に依存する。本発明の網状セラミック製品のポア寸法、ポア寸法分布および総表面積に影響を及ぼすその他のファクタとしては、液体セラミック前駆体の多孔質固体マトリックスのすみずみまで配置される度合い、多孔質固体マトリックスが除去される度合いおよびセラミック前駆体の収縮が挙げられる。

【0007】網状セラミック製品の全体の形状もまた、調整することができ、一般に、網状セラミック製品がそれから製造される多孔質固体マトリックスの全体の形状に依存する。本発明の網状セラミック製品は、好ましくは、直径約2ミクロン~約10ミリメートル、最も好ましくは約20ミクロン~約5ミリメートルのさらさらした(free-flowing)球形の粒子である。網状セラミック製品は、一般に粒子が球形である時に、改良された流動性を有する。球形の粒子は、また、一般により秩序だった充填を示し、ガスまたは流体がそのベッドを通過する時に、それらの粒子寸法に基づいて予測可能な圧力降下特性を有する。

【0008】本発明に有効な液体セラミック前駆体は、好ましくは、ゲルに変換可能な金属塩または錯体であり、このゲルは、それらの酸化物に変換されるか、または、それらの窒化物、炭化物またはボライド(borides)に変換することが可能である。好ましくは、セラミック前駆体は、それ自体、液体である金属塩または錯体であるが、溶解または懸濁されたセラミック前駆体も使用することができる。適当な金属塩としては、例えば、チタン、錫、鉛、ジルコニウム、ルテニウム、タングステン、イットリウム、ニッケル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素およびホウ素のような金属のアルコキシド類、ハライド類、カーボネート類、硫酸塩類およびカルボキシレート類が挙げられる。適当な錯体としては、例えば、チタン、錫、鉛、ジルコニウム、ニッケル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素およびホウ素のような金属のアセトアセトネート類(acetoacetates)、カルボニル類、ニトロシル類およびシクロペンタジエニル類が挙げられる。本発明において有効な液体セラミック前駆体の好ましい例としては、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)、ナトリウムシリケート、ジルコニウムテトラプロポキシド、アルミニウムトリ(sec-ブトキシ

ド)、ルテニウムI I I 2、4-ベンタンジオネートおよびチタンテトラプロポキシドが挙げられる。

【0009】本発明に有効な多孔質固体マトリックスは、網状セラミック製品から少なくとも一部取り除くことのできる多孔質固体有機マトリックスまたは多孔質固体無機マトリックスである。適当な無機多孔質固体マトリックスとしては、例えば、多孔質 SiO_2 およびゼオライト類が挙げられる。好ましい多孔質固体マトリックスとしては、多孔質固体有機マトリックス、例えば、多孔質ポリマー粒子があり、さらに好ましくは、多孔質ポリマー球、例えば、多孔質イオン交換樹脂および吸着剤がある。多孔質ポリマー球は、例えば、懸濁重合、ジェットング(jetting)またはポリマー製造分野の当業者周知の技術によって製造することができる。好ましくは、多孔質ポリマー粒子は、永続的な多孔度を有する架橋されたポリマーまたはコポリマーである。しかし、ゲル状のポリマー粒子もまた、それらが液体セラミック前駆体に可溶でない限り、使用することができる。また、多孔質固体マトリックスは、液体セラミック前駆体によって膨潤させることが好ましい。また、多孔質固体マトリックスは、総多孔度の約5〜約95%がマクロポアに起因することが好ましい。マクロポアの存在は、液体セラミック前駆体が多孔質固体マトリックスのすみずみまで配置され、液体セラミック前駆体をゲルに変換することを容易にする。多孔質固体マトリックスは、好ましくは、幅、または、球状粒子の場合には直径、約2ミクロン〜約10ミリメートルを有し、最も好ましくは、約20ミクロン〜約5ミリメートルを有する。多孔質固体マトリックスの幅または径が非常に小さい場合には、最終セラミック製品が凝集する傾向が大きくなる。多孔質固体マトリックスの幅または径が大きすぎる場合には、液体セラミック前駆体をマトリックスのすみずみまで配置させるのが困難となり、液体セラミック前駆体をゲルに変換することが困難である。

【0010】多孔質ポリマー粒子のモノマー成分は、本発明にとってクリティカルではない。多孔質固体マトリックスを製造するための適当なモノマーとしては、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびメタクリル酸ならびにエステル、およびその誘導体、架橋モノマー、例えば、ジビニルベンゼン、および、多官能性アクリル系およびメタクリル系モノマー類、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートおよびエチレングリコールジメタクリレートが挙げられる。多孔質ポリマー粒子は、官能性がなくてもよく、一部または完全に、官能化されていてもよい。例えば、多孔質ポリマー粒子は、遊離の酸基、遊離の塩基基、またはこれらの塩を含有することもできる。本発明の一実施態様において、多孔質固体マトリックスは、金属もしくは

は金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる一以上の化合物を含有する。

【0011】このような化合物を含有する多孔質固体マトリックスは、例えば、このような化合物の固体、液体またはガスでマトリックスの少なくとも一部のすみずみまで配置することによって製造することができる。このような化合物を含有する多孔質固体マトリックスを製造するもう一つの手段は、例えば、イオン交換樹脂を多孔質固体マトリックスとして使用し、金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物のイオンと樹脂の官能基との塩を製造することによる。金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物を含有する多孔質固体マトリックスを使用することによって、網状セラミック製品のボアの表面に金属または金属酸化物を含有する網状セラミック製品を製造することができる。図4は、金属化合物を含有する多孔質固体マトリックスの概略断面図を示す。これは、例えば、貴金属触媒の製造において、貴金属の有効使用を可能とする。金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる適当な化合物としては、遷移金属、例えば、ニッケル、白金、パラジウムおよびこれらの酸化物が挙げられる。

【0012】本発明の網状セラミック製品を製造するためには、一以上の液体セラミック前駆体を多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置させることが必要である。液体、溶液または懸濁液であるセラミック前駆体は、液体セラミック前駆体が多孔質固体マトリックスに浸透するに十分な時間、液体セラミック前駆体と多孔質固体マトリックスとを接触させることにより、多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置させることが可能である。一般に、液体セラミック前駆体と多孔質固体マトリックスとを室温で約1分間〜約48時間接触させることが好ましい。室温よりも幾分高い温度は、液体セラミック前駆体の多孔質固体マトリックス内のすみずみまでの浸透を促進し、必要とされる時間を短縮する。好ましくは、液体セラミック前駆体を、約10℃〜約100℃で、多孔質固体マトリックスと約5分〜約24時間接触させる。

【0013】本発明の一実施態様において、液体セラミック前駆体は、多孔質固体マトリックスのすみずみまで、実質的に完全に配置される。この場合、液体セラミック前駆体からゲルが形成され、セラミックが形成され、多孔質固体マトリックスが取り除かれた後に得られる網状セラミック製品は、ほぼオリジナルな多孔質固体マトリックスの立体的な鏡像である。すなわち、網状セラミック製品は、概ねオリジナルマトリックスのボアおよびボイドの配置を有するセラミック部分を有する。また、網状セラミック製品は、概ねオリジナルマトリックスの配置を有するボアおよびボイドを有する。図2 a

は、固体部分(8)とボア(6)とを有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図2bは、固体部分(8)と、液体セラミック前駆体で実質的に完全に満たされたボア(10)とを有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図2cは、固体部分(8)と、セラミックで実質的に完全に満たされたボア(12)とを有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図2dは、固体セラミック成分(14)とボア(16)とを有する網状セラミック製品の断面概略図を示す。

【0014】液体セラミック前駆体を多孔質固体マトリックスのすみずみまで実質的に完全に配置するためには、多孔質固体マトリックスの総ボア体積に等しいかそれより大きい体積の液体セラミック前駆体を使用することが好ましい。多孔質固体マトリックスのすみずみまで配置された液体セラミック前駆体は、多孔質固体マトリックスによって吸収され、それによりマトリックスを膨潤させるか、または、単にボアそのものの場所を占める。最も好ましくは、液体セラミック前駆体の体積は、総ボア体積と多孔質固体マトリックスによって吸収される液体セラミック前駆体の体積との和にほぼ等しい。過剰の液体セラミック前駆体を使用する場合には、凝集を防止すべく、液体セラミック前駆体をゲルに変換する前に、試料からその過剰分を除去するのが望ましい。

【0015】本発明のもう一つの実施態様において、液体セラミック前駆体は、部分的に、多孔質固体マトリックスのすみずみまで配置される。例えば、マトリックスが球形である場合には、液体セラミック前駆体は、球形マトリックスの末端環状部分(distal annular portion)のすみずみまで配置される。この場合、液体セラミック前駆体からゲルが形成され、セラミックが形成され、多孔質固体マトリックスが取り除かれた後に得られる網状セラミック製品は、その球がオリジナル多孔質固体マトリックスの末端環状部分の立体的な鏡像にほぼ近い中空の球形となる。すなわち、網状セラミック製品は、概ねオリジナルマトリックスの末端(distal)のボアおよびボイドの配置を有するセラミック部分を有する。また、網状セラミック製品は、概ねオリジナルマトリックスの末端部分の配置を有する、単一の中心部(proximal)または中央のボイドおよびボアを有する。図3aは、固体部分(8)とボア(6)とを有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図3bは、固体部分(8)、液体セラミック前駆体で実質的に完全に満たされた多孔質固体マトリックスの末端環状部分におけるボア(22)、および、液体セラミック前駆体を有しない多孔質固体マトリックスの中心部または中央部におけるボア(24)を有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図3cは、固体部分(8)、セラミックで実質的に満たされた多孔質固体マトリックスの末端環状部分におけるボア(34)、および、セラミックを有しない多孔質

固体マトリックスの中心部または中央部におけるボア(32)を有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図3dは、固体セラミック成分(40)、ボア(38)および中心部または中央部のボイド(42)を有する網状セラミック製品の断面概略図を示す。

【0016】液体セラミック前駆体を多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置させるためには、多孔質固体マトリックスの総ボア体積と多孔質固体マトリックスによって吸収される液体セラミック前駆体の体積との和よりも少ない体積の液体セラミック前駆体を使用することが好ましい。

【0017】本発明のもう一つの実施態様において、多孔質固体マトリックスは、金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物を含有する。この場合、液体セラミック前駆体からゲルが形成され、セラミックが形成され、多孔質固体マトリックスが取り除かれた後に得られた網状セラミック製品は、網状セラミック製品のボアの表面上またはその近傍に金属または金属酸化物を含有する。図4aは、固体部分(8)、金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物(46)、およびボア(6)を有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図4bは、固体部分(8)、金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物(46)、および、液体セラミック前駆体で実質的に完全に満たされたボア(10)を有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図4cは、固体部分(8)、金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物(46)、および、セラミックで実質的に完全に満たされたボア(12)を有する多孔質固体マトリックスの断面概略図を示す。図4dは、固体セラミック部分(50)および網状セラミック製品のボア(52)の表面または近傍に金属または金属酸化物(48)を有する網状セラミック製品の断面概略図を示す。

【0018】一以上の液体セラミック前駆体を多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置させた後、液体セラミック前駆体をゲルに変換することのできるいずれかの適当な化合物、例えば、水、酸または塩基で処理することによって、一以上の液体セラミック前駆体は、ゲルに変換される。一般に、この変換は加水分解であり、水が変換を行い、酸または塩基がこの変換を容易にする。液体セラミック前駆体をゲルに変換することのできる化合物は、液体、ガス状またはこれらの両者であってもよい。好ましくは、一以上の液体セラミック前駆体は、水で処理することによってゲルに変換され、最も好ましくは、一以上の希釈酸または塩基で処理することによって変換される。好ましい無機酸としては、塩化水素酸、硝酸および硫酸が挙げられる。適当な有機酸としては、酢酸、p-トルエンスルホン酸およびトリフルオロ

酢酸が挙げられる。好ましい無機塩基としては、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。適当な有機酸としては、トリエタノールアミンおよび水酸化テトラメチルアンモニウムが挙げられる。最も好ましくは、一以上のセラミック前駆体は、希釈水酸化アンモニウム水溶液でゲルに変換される。

【0019】液体セラミック前駆体をゲルに変換するために使用される一以上の化合物は、液体セラミック前駆体に対して過剰モル比で使用することが好ましい。この変換は、好ましくは、温度約20℃～約150℃で行われ、好ましくは、約25℃～約100℃で約1時間～約10日間、好ましくは、約5時間～約5日間行のがよい。液体セラミック前駆体/多孔質固体マトリックスを処理するための好ましい方法は、液体セラミック前駆体をゲルに変換するのに十分な時間、液体セラミック前駆体をゲルに変換することのできる化合物の液体またはガス状試料に液体セラミック前駆体/多孔質固体マトリックスを暴露することである。セラミック前駆体をゲルに変換するために必要とされる時間および温度は、多孔質固体マトリックス/セラミック前駆体中への、一以上の希釈無機酸または塩基の溶解度、多孔質固体マトリックスの粒子寸法、液体セラミック前駆体が多孔質固体マトリックスのすみずみまで配置されている度合い、および多孔質固体マトリックスの多孔度により、いくぶん変化する。

【0020】多孔質固体マトリックスの一部のすみずみまで配置された一以上の液体セラミック前駆体からゲルが形成された後、このゲルからセラミックが形成される。好ましくは、セラミックは、ゲル/マトリックス複合体を温度約300℃～約2000℃に、最も好ましくは、温度約500℃～約1600℃に、ゲルをセラミックに変換するのに十分な時間、一般に、約10分間～約10時間、好ましくは、約1時間～約4時間、加熱することによって形成される。また、加熱中に放出される化合物を連続的に取り除くことも好ましい。

【0021】網状セラミック製品がポアを有するためには、多孔質固体マトリックスの少なくとも一部が適当な手段によって除去されることが必要である。好ましくは、多孔質固体マトリックスの少なくとも一部は、セラミック形成に必要とされるゲル/マトリックス複合体の加熱中に、揮発され、除去される。しかし、さらなる加

熱、より高温における加熱、または、酸素の存在における加熱は、多孔質固体マトリックスの幾分かまたは全部を除去するための適当な手段となりうる。多孔質固体マトリックスの一部を除去するためのもう一つの適当な手段は、例えば、化学的手段である。多孔質固体マトリックスの一部を除去するための化学的手段は、例えば、多孔質固体マトリックスが不安定であるか、または、可溶性であるような条件下で、セラミック/マトリックス複合体をある種の化合物に暴露することである。多孔質固体マトリックスの幾分かまたは全部を除去するためのもう一つの適当な手段は、例えば、多孔質固体マトリックスが安定でない周波数の放射線にセラミック/マトリックス複合体を暴露することである。

【0022】網状セラミック製品の化学組成は、使用した液体セラミック前駆体に依存する。好ましくは、網状セラミック製品の化学組成は、チタン、錫、鉛、ジルコニウム、ルテニウム、タングステン、イットリウム、ニッケル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素またはホウ素の酸化物；チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素またはホウ素の窒化物；チタン、ジルコニウム、タングステン、ケイ素またはホウ素の炭化物；チタン、ジルコニウムまたはタングステンのボライドである。本発明の網状セラミック製品は、クロマトグラフメディア、触媒、吸着剤および電子部品として有用である。

【0023】

【実施例】以下の実施例は、本発明を例示するものであるが、それにより、本発明の範囲を制限するものではない。以下の表1に示した材料を多孔質固体マトリックスとして使用した。多孔質固体マトリックス1、2および4は、マクロ網状架橋アクリル系高分子吸着剤であり、多孔質固体マトリックス3は、マクロ網状架橋スチレン系アニオン交換樹脂である。各多孔質固体マトリックスは、使用前、約60℃で一晩乾燥した。総表面積、マイクロポア体積、メソポア体積、マクロポア体積および総多孔度についての表1および表2に報告されたその値は、マイクロメリテックスモデル2400ポロシメータを用いて、窒素のポロシメトリーにより測定した。

【0024】

【表1】

表1

| 多孔質 | | 総表 | マイクロ | メソポ | マクロポ | 総多 |
|------|-------------------|---------------------------|-------|-----|------|----------------------------|
| 固体マト | 粒子寸法 | 面積 | ボア体積 | ア体積 | ア体積 | 孔度 |
| リックス | (μm) | (m^2/g) | (%) | (%) | (%) | (cm^3/g) |
| 1 | 340 | 411.32 | 0.085 | 86 | 3 | 0.466 |
| 2 | 24.5 | 516.9 | 9 | 81 | 11 | 0.808 |
| 3 | 470 | 42.6 | 1 | 23 | 75 | 0.394 |
| 4 | 920 | 411.32 | 0.085 | 86 | 3 | 0.466 |

【0025】実施例 1: テトラエチルオルトシリケートからの SiO_2

多孔質固体マトリックス#1(2.00グラム)とテトラエチルオルトシリケート(3.64グラム)とを密閉したジャーに入れ、一晩放置した。このジャーを開放し、3重量%水酸化アンモニウム水溶液50ミリリットルを入れたより大きな第2のジャーに入れた。第2のジャーを密閉し、70℃に4日間維持した。試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度は、775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 SiO_2 1.02グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0026】実施例 2: テトラエチルオルトシリケートからの SiO_2

多孔質固体マトリックス#2試料(3.00グラム)とテトラエチルオルトシリケート(5.64グラム)とを密閉したジャーに入れ、一晩放置した。このジャーを開放し、3重量%水酸化アンモニウム水溶液50ミリリットルを入れたより大きな第2のジャーに入れた。第2のジャーを密閉し、70℃に3日間維持した。試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 SiO_2 1.56グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0027】実施例 3: ナトリウムシリケート溶液からの SiO_2

多孔質固体マトリックス#1試料1.00グラムと、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比3.17を有する28.3重量% SiO_2 水溶液(PQ CorporationからN-Silicate溶液として市販されている)2.0ミリリットルとを密閉したジャーに入れ、一晩放置した。このジャーを開封し、12モルの塩酸20ミリリットルを入れたより大きなジャーに入れた。第2のジャーを密閉し、60℃に3日間維持した。脱イオン水で第2のジャーの内容物を3回洗浄し、液体を廃棄した。残る試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で77

5℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 SiO_2 0.75グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0028】実施例 4: ジルコニウムテトラプロボキシドからの ZrO_2

多孔質固体マトリックス#1試料10.00グラムをジャーに入れた。この試料に、ジルコニウムテトラプロボキシドの70重量%1-プロパノール溶液を、多孔質固体マトリックス#1の試料が溶液で覆われるまで加えた。この混合物を一晩放置した。ジャーに残った溶液をシリンジで取り除き、ついで、脱イオン水100ミリリットルをジャーに加えた。このジャーを密閉し、60℃に2日間維持した。ジャーの内容物を減圧濾過し、70℃で一晩乾燥した。乾燥した試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 ZrO_2 8.52グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0029】実施例 5: 多孔質 SiO_2 テンプレートを使用する ZrO_2

実施例#1の網状セラミック生成物(SiO_2)試料0.50グラムをジャーに入れた。この試料に、ジルコニウムテトラプロボキシドの70重量%1-プロパノール溶液を、 SiO_2 の試料が溶液で覆われるまで加えた。この混合物を一晩放置した。ジャーの内容物を濾過した。濾過した試料をジャーに戻し、3重量%水酸化アンモニウム水溶液50ミリリットルを入れたより大きな第2のジャーにこのジャー全体を入れた。この第2のジャーを密閉し、70℃に3日間維持した。第1のジャーの内容物をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。試料を冷却させた。試料は、水酸化ナトリウムの10重量%水溶液50ミリリットルに一晩含浸させ、 SiO_2 を除去した。試料を減圧濾過し、脱イオン水で3回洗浄した。得られた球形のさらさらした生成物は、 ZrO_2 0.95グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0030】実施例 6: アルミニウムトリ(sec-ブトキシド)からの Al_2O_3 ,

多孔質固体マトリックス#1試料10.00グラムをジャーに入れた。この試料に、アルミニウムトリ(sec-ブトキシド)を、多孔質固体マトリックス#1の試料がアルミニウムトリ(sec-ブトキシド)で覆われるまで加えた。この混合物を一晩放置した。ジャーに残ったアルミニウムトリ(sec-ブトキシド)をシリンジで取り除き、ついで、脱イオン水100ミリリットルをジャーに添加した。このジャーを密閉し、60℃に2日間維持した。10 ジャーの内容物を減圧濾過し、70℃で一晩乾燥した。乾燥した試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 Al_2O_3 3.53グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0031】実施例 7: チタンテトラプロポキシドからの TiO_2 ,

多孔質固体マトリックス#1試料4.00グラムをジャーに入れた。この試料に、チタンテトライソプロポキシドを、多孔質固体マトリックス#1の試料がチタンテトライソプロポキシドで覆われるまで加えた。この混合物を一晩放置した。ジャーに残ったチタンテトライソプロポキシドをシリンジで取り除き、ついで、脱イオン水100ミリリットルをジャーに加えた。このジャーを密閉し、60℃に2日間維持した。ジャーの内容物を減圧濾過し、70℃で一晩乾燥した。乾燥した試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で700℃に上昇させた。炉の温度を700 30℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 TiO_2 1.76グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0032】実施例 8: Ptで被覆された SnO_2 多孔質固体マトリックス#3試料1.00グラムをジャー

一中で脱イオン水10ミリリットルに懸濁させた。ハイドロジェンヘキサクロプラチネート(hydrogen hexachloroplatinate)0.0174グラムの脱イオン水10ミリリットルの溶液を5分間かけてジャーに滴下した。混合物を30分間攪拌した。リチウムボロハイドライド0.04グラムの5ミリリットル水溶液をジャーに加え、混合物を一晩攪拌した。ジャーの内容物を濾過し、70℃で一晩乾燥させた。スタナスアセチルアセトナート試料1.00グラムを加え、ジャーを密閉し、混合物を一晩放置した。ジャーを開き、過剰のスタナスアセチルアセトナートを綿棒で吸い取ることによって取り除いた。3重量%の水酸化アンモニウム水溶液20ミリリットルを入れたより大きな第2のジャーにこのジャーを入れた。第2のジャーを密閉し、70℃に4日間維持した。第1のジャーの内容物をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、金属Ptで被覆された多孔質 SnO_2 0.95グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0033】実施例 9: 大きな径の多孔質 SiO_2 多孔質固体マトリックス#4試料(1.21グラム)とテトラエチルオルトシリケート(2.55グラム)とを密閉したジャーに入れ、一晩放置した。このジャーを開封し、3重量%水酸化アンモニウム水溶液50ミリリットルを入れたより大きな第2のジャーに入れた。第2のジャーを密閉し、60℃に3日間維持した。試料をろつばに移し、ろつばを炉に入れた。炉の初期温度から、10℃/分の速度で775℃に上昇させた。炉の温度を775℃に4時間維持し、ついで、室温まで冷却させた。得られた球形のさらさらした生成物は、 SiO_2 0.73グラムであった。その他のデータは、以下の表2に示す。

【0034】

【表2】

表2

| Ex. | 平均粒 子寸法 (μm) | 総表 面積 (m^2/g) | 平均 ポア径 (\AA) | マイクロ ポア体積 (%) | メソポ ア体積 (%) | マクロポ ア体積 (%) | 総多 孔度 (cm^3/g) |
|-----|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--|
| 1 | 338 | 190 | 370 | 1 | 41 | 51 | 1.77 |
| 2 | 64 | 209 | 344 | 0 | 36 | 63 | 1.59 |
| 3 | 276 | 37.1 | 443 | 4 | 10 | 86 | 0.31 |
| 4 | 180 | 42 | 221 | 1 | 90 | 9 | 0.26 |
| 5 | 179 | 326 | 59.3 | 28 | 51 | 21 | 0.33 |
| 6 | 255 | 240 | 206 | 0 | 42 | 58 | 1.29 |
| 7 | 199 | 13.0 | 377 | 1 | 41 | 58 | 0.13 |
| 8 | 31 | 28 | 467 | n/a ¹ | n/a | n/a | n/a |
| 9 | 718 | 194 | 323 | n/a | n/a | n/a | n/a |

¹n/a=使用できないデータ

【0035】実施例 10: SiO_2 上でのクロマト
グラフィ

実施例1の網状セラミック生成物(SiO_2)0.84
グラムを入れたジャーに、脱イオン水10ミリリットル 20
と濃硝酸10ミリリットルとを加えた。ジャーの内容物を
を一晩攪拌し、濾過し、脱イオン水で1回洗浄し、3重
量%水酸化アンモニウム水溶液で2回洗浄し、濾過し
た。ついで、試料を70℃で一晩乾燥させた。乾燥させ
た試料0.41グラムと十分な量のヘプタンとを混合
し、総体積25ミリリットルとしスラリーを形成した。
このスラリーを、調節可能なエンドキャップを備えた1
センチメートル径のガラスカラムに注いだ。スラリーを
沈降させ、上方のエンドキャップを実施例1の網状セラ
ミック生成物と接触させた。ベッドの長さは2.0セン
チメートルであった。カラムをライニンHPXL(Raini
n HPXL)ポンプ輸送システムに取り付け、カラムを介し
て6ミリリットル/分の速度でヘプタンを5分間ポンプ
輸送し、続いて、ヘプタン99重量部とイソプロパノール
1重量部との混合物をポンプ輸送した。カラムを介し
てポンプ輸送されるヘプタン/イソプロパノール溶液
に、メチルベンゾエート0.5重量%とアニリン0.5
重量%とを含有するアセトニトリル溶液試料3マイクロ
リットルを注入した。カラムからの溶出液を、波長23
0nmにおいて、ライニン(Rainin)UV-1 検出器でモ
ニターした。クロマトグラムは、メチルベンゾエートと
アニリンとを分離するカラムの能力を示す2つの明瞭な
ピークを示した。

【0036】実施例 11: Ptで被覆した SnO_2
上の触媒

内径3.75ミリメートルと長さ150ミリメートルと
を有するガラスチューブを、その一端でガラスウールで
塞いだ。実施例8の白金被覆網状セラミック生成物(SnO_2)
試料0.48グラムをカラムに詰め、他端をガラ
スウールで塞いだ。充填したベッドの高さは、68ミ
50

リメートルであった。同じ寸法の第2のチューブに、白
金で被覆されていない同様の多孔質 SnO_2 を充填し
た。チューブをアルミニウムフォイルで覆い、ついで、
加熱テープでラップした。温度をモニターするために、
加熱テープの下に熱電対を挿入し、装置を150℃に加
熱し、比例制御器(proportional controller)を使用
し、この温度を維持した。各加熱チューブに、1.5ミ
リメートル/分の速度で、一酸化炭素2%、酸素21%
およびヘリウム77%の混合物を通した。30分後、二
酸化炭素検出チューブ(SKCI Inc., カタログ#800-2
3501)を加熱チューブの出口端に取り付けた。検出
チューブ内で青色が形成され、実施例8の白金被覆網状
セラミック生成物(SnO_2)を含有するチューブ内で
一酸化炭素が酸化されて、二酸化炭素が形成されること
を示した。被覆されていない SnO_2 を入れた検出チュ
ーブをモニターしても、検出チューブ内に着色は観測さ
れなかった。この結果は、実施例8の白金被覆網状セラ
ミック生成物(SnO_2)の一酸化炭素を酸化する触媒
能を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従い製造した試料についてのポア径の
関数としてのポア体積のパーセンテージを示すプロット
である。

【図2】(a) 多孔質固体マトリックス; (b)
その全体のすみずみまで液体セラミック前駆体が配置さ
れた多孔質固体マトリックス; (c) 液体セラミッ
ク前駆体がゲルまたはセラミックの形態である(b)か
らの多孔質固体マトリックス; (d) (c)から多
孔質固体マトリックスを除去することによって形成され
た網状セラミック製品のそれぞれの断面概略図である。

【図3】(a) 多孔質固体マトリックス; (b)
その一部のすみずみまで液体セラミック前駆体が配置さ
れた多孔質固体マトリックス; (c) 液体セラミッ
ク前駆体がゲルまたはセラミックの形態である(b)か

17

らの多孔質固体マトリックス; (d) (c) から多孔質固体マトリックスを除去することによって形成された網状セラミック製品のそれぞれの断面概略図である。

【図4】(a) 金属または金属酸化物を含有する多孔質固体マトリックス; (b) その全体のすみずみまで液体セラミック前駆体が配置された多孔質固体マトリックス; (c) 液体セラミック前駆体がゲルまたはセラミックの形態である(b)からの多孔質固体マトリックス; (d) (c) から多孔質固体マトリックスを除去することによって形成された網状セラミック製品のそれぞれの断面概略図である。

【符号の説明】

6, 16, 38 ポア

8 固体部分

10 液体セラミック前駆体で実質的に完全に満たされたポア

*

18

* 12 セラミックで実質的に完全に満たされたポア

14, 50 固体セラミック部分

22 液体セラミック前駆体で実質的に完全に満たされた多孔質固体マトリックスの末端環状部分におけるポア

24 液体セラミック前駆体を有しない多孔質固体マトリックスの基部または中央部におけるポア

32 セラミックを有しない多孔質固体マトリックスの基部または中央部におけるポア

34 セラミックで実質的に完全に満たされた多孔質固体マトリックスの末端環状部分におけるポア

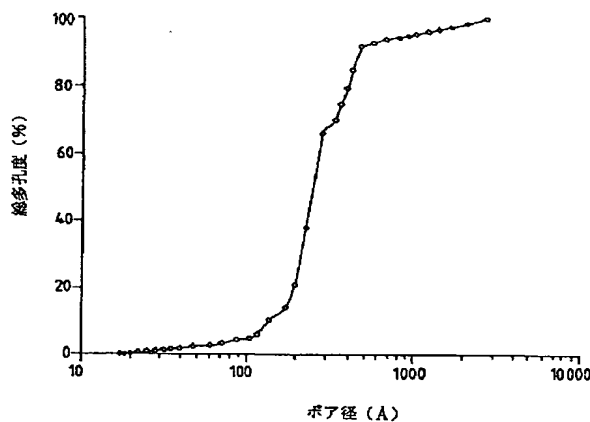
42 基部または中央部のポイド

46 金属もしくは金属酸化物、または金属もしくは金属酸化物に変換することのできる化合物

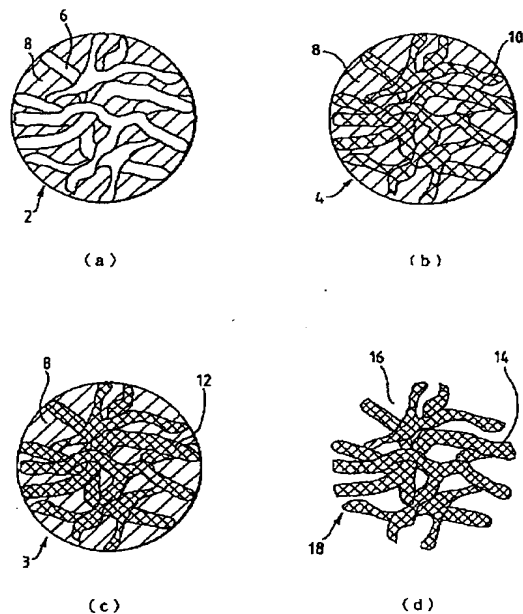
48 金属または金属酸化物

52 網状セラミック製品のポア

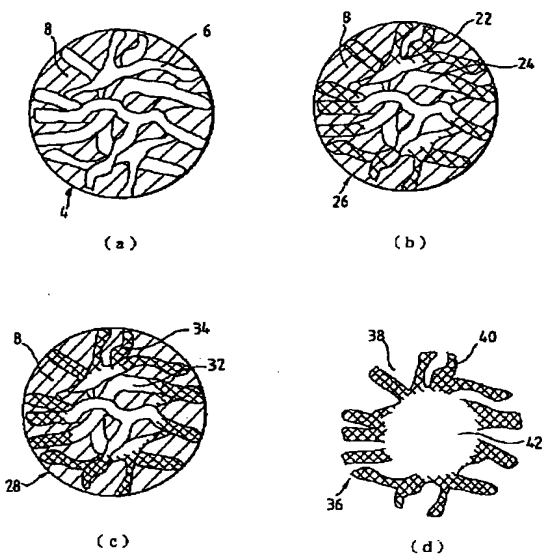
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

